

## 9-дәріс

**Аты.** Аморфты полимерлердің үш физикалық күйі. Полимерлердегі релаксациялық құбылыстар. Жоғары эластикалық күйдегі полимерлердің деформациялық қасиеттері

**Мақсаты:** келесі танымдық оқыту нәтижелерін қалыптастырады:  
полимерлердегі релаксация құбылыстарының себептері мен салдарын анықтау;  
релаксация уақытына әсер ету уақыты мен температураның әсерін байланыстыру;  
аморфты полимерлер үшін термомеханикалық қисықтарды көрсетіңіз;  
жоғары серпімді күйдің табиғатын тұжырымдау;  
тұтқыр ағым механизмін сипаттау;

**Дәрістің мазмұны:** Полимерлердегі релаксация құбылыстары. Кернеу релаксациясы. Релаксация уақыты. Релаксация уақытының температураға тәуелділігі. Полимерлерді механикалық сынау кезіндегі гистерезис құбылыстары. Жоғары серпімді күй (ЖЭС). Жоғары серпімді деформацияның термодинамикасы және молекулалық механизмі. Жоғары икемділіктің энтропиялық табиғаты. Тепе-теңдік серпімді күш пен ұзарту арасындағы байланыс. Жоғары икемділіктің көрінісі үшін қажетті молекулалық массалардың төменгі шегі. Тұтқыр күй. Тұтқыр ағым механизмі. Полимерлердің қисық ағындары. Тұтқыр ағым температурасының молекулалық массаға тәуелділігі. Тұтқыр ағымның ауытқулары. Полимерлерден жасалған бұйымдарды тұтқыр ағым режимінде қалыптау.

### Сынақ сұрақтары:

Полимерлердегі релаксация құбылыстарының себептерін тұжырымдаңыз.  
Полимерлердегі релаксация процесінің жанама әсерлерін тізімдеңіз.  
Температура-уақыт суперпозициясының принципін тұжырымдаңыз.  
Аморфты полимердің термомеханикалық қисығы мен төмен молекулалы аморфты / кристалды заттың ұқсас қисығы арасындағы негізгі айырмашылықтарды атаңыз.  
ЖЭС-те көрінетін полимердің механикалық қасиеттеріндегі сегменттің рөлін түсіндіріңіз.  
Тұтқыр ағынды күйде полимердің созылу изотермаларын сызыңыз және түсіндіріңіз.

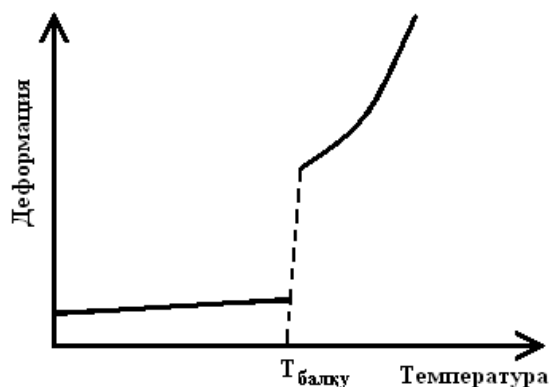
### Дәріс мазмұны бойынша әдебиеттер:

1. Ерғожин Е.Е. Жоғары молекулалық қосылыстар химиясы. – Алматы: Альманах, 2019. - 451 б.
2. Ерғожин Е.Е., Құрманәлиев М.Қ. Полимерлердің химиясы мен физикасы. – Алматы: ҚР Жоғары оқу орындарының қауымдастығы, 2012. - 391б.
3. Ерғожин Е.Е., Құрманәлиев М.Қ. Жоғары молекулалық қосылыстар химиясы. – Алматы: Print-S, 2008. – 407 б.
4. Абдықалықова Р.А. Полимерлерді хим. түрлендіру ж/е модиф. // Оқу құр. – Алматы: Қазақ унив, 2003. – 44 б.
5. Абдықалықова Р.А., Рахметуллаева Р.К., Үркімбаева П.И. Оқу құралы. – Алматы: Қазақ университеті, 2015. – 253 б.
6. Қаржаубаева Р.Ғ. Полимерлеу процестерінің химиясы // Оқу құр. – Алматы: Қазақ университеті, 2002. – 80 б.
7. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения: Учебник для вузов. – М.: Академия, 2008. – 366 с.
8. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения. Учебник. – М.: Юрайт, 2020. – Т1, 365 с, Т2, 243 с.
9. Зезин А.Б. Высокомолекулярные соединения. Учебник и практикум. – М.: Юрайт, 2017. – 340 с.
10. Кулезнев В.Н., Шершнева В.А. Химия и физика полимеров. – М.: Колос С, 2014. – 367 с.

**Аморфты полимерлердің үш физикалық күйі. Полимерлердегі релаксациялық құбылыстар. Жоғары эластикалық күйдегі полимерлердің деформациялық қасиеттері**

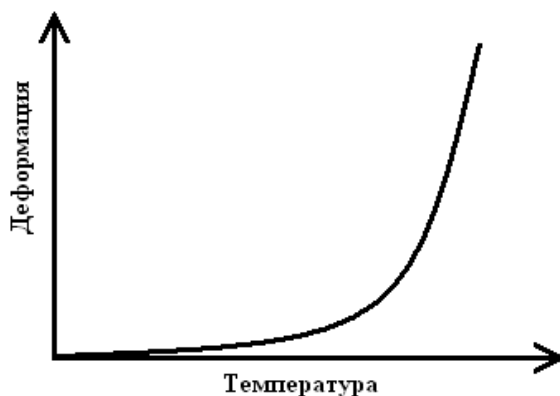
Ұзын тізбекті молекуланың иілгіштігінің нәтижесінде полимерлер әртүрлі физикалық күйде кездеседі (аморфты және кристалды). Әр күйдегі полимерлерге тән механикалық қасиеттері болады. Полимердің бір күйден екінші күйге өтуі температураның өзгеруімен анықталады. Полимердің физикалық күйдегі қасиеттерін зерттеудің ыңғайлы түрі термомеханикалық зерттеу әдісі болып саналады. Бұл әдіс бойынша полимердің белгілі бір уақыт ішінде сыртқы күштің әсерінен деформациясының мөлшерінің температурадан тәуелділігін анықтауға болады (1-сурет).

Төменгі молекулалы кристалды қосылыс үшін бұл тәуелділік термомеханикалық қисық деп аталады.



**1-сурет.** Төменгі молекулалы кристалды зат үшін деформацияның температурадан тәуелділігі

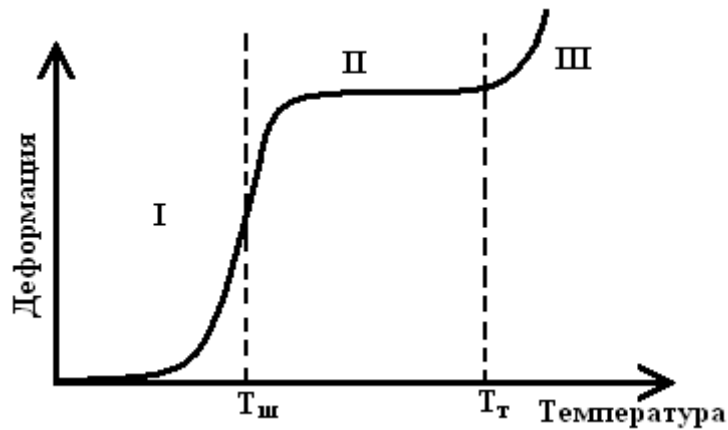
$T_{балку}$  төменгі температурада деформация мөлшері өте аз және қайтымды болады, ал дене қатты күйде болады.  $T_{балку}$  жоғары температурада деформация күрт жоғарылайды және қайтымсыз, яғни қатты дене сұйыққа айналады. Шыналанатын төменгі молекулалы сұйық зат үшін (мысалы, әйнек шынысы, канифоль) термомеханикалық қисық-тың түрі басқаша болады. Мұндай зат үшін деформацияның мөлшері температураны жоғарылатқан сайын біртіндеп өсе береді (2-сурет).



**2-сурет.** Шыныланатын төменгі молекулалы сұйықтың термомеханикалық қисығы

Қатты күйден сұйық күйге ауысу кең температуралық аралықта жүреді. Осы температуралық аралықта шынылану температурасын анықтауға болады ( $T_{ш.}$ ).

Сызықты аморфты полимерлердің термомеханикалық қисығы күрделі болып келеді (3-сурет). Осы қисықты шартты түрде үшке бөлуге болады. I – қатты агрегатты күй, бұл күйге аз серпімді қайтымды, ал III – сұйық агрегатты күй, бұл күйге жоғары қайтымсыз деформация тән. II – жоғары эластикалық күй. Бұл күйде полимерде қайтымды деформация болады.



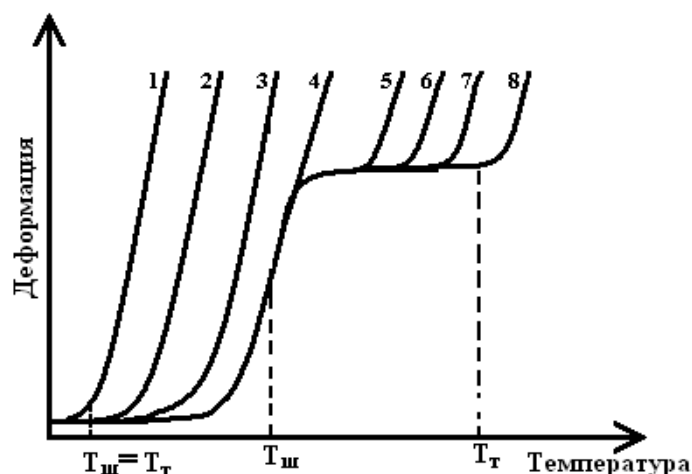
**3-сурет.** Аморфты полимерлердің термодинамикалық қисығы

Жоғары эластикалық күйдің пайда болуы полимер молекуласының иілгіштік қасиетіменөте тығыз байланысты. Полимердің ұзын және иілгіш макромолекулалары әрдайым жылулық қозғалыста. Осы қозғалыс температура өзгерген сайын өзгеріп отырады. Шыны тәріздес күйде жылу қозғалысы полимер молекуласының бөлшектерінің әрекеттесу күштерін жеңе алмайды, сондықтан макромолекуланың формасы және кеңістікте орналасуы өзгермейді. Шыны тәрізді күйде полимердің деформациясының аз болуы да сондықтан. Шынылану температурасы молекуланың полярлығына байланысты болады, молекула полярлығы жоғарылаған сайын шынылану температурасы да жоғарылайды. Мысалы, алифатикалық полимерлердің (полиизобутилен, табиғи каучук)  $T_{ш}$   $0^{\circ}\text{C}$ -ден төмен болады. Ал полимер молекуласына полярлы топтар кірсе (поливинилхлорид, поливинилспирт), олардың  $T_{ш}$ -сы бөлме температурасынан жоғары болып келеді. Шынылану температурасына жеткен кезде макромолекула буын-дарының қозғалысы жоғарылайды да форманың өзгеруіне және сыртқы күштің әсерінен макромолекуланың бөлшектерінің ығысуына мүмкіншілік туады. Бірақ бұл жағдайдағы жылу энергиясы бөлшектердің толығымен ығысуына (яғни сұйыққа айналуына) әлі де болса жетіспейді. Сонымен, жоғары қайтымды деформацияның болуы, яғни жоғары эластикалық күй тек қана жоғары молекулалық қосылыстарға тән қасиет.

Температураны әрі қарай жоғарылатқанда жылулық қозғалыс көбейіп, макромолекуланың бөлшектерінің ығысуы артады. Осы жағдайда қайтымсыз деформация пайда болып, ал температура тұтқыраққыш температура деп аталады.

*Қандай молекулалық массасы бар қосылысты полимер деп санауға болады?* Полимер емес заттан полимер затқа ауысуы жоғары эластикалық күйдің пайда болуымен анықталады (термомеханикалық қисық 2-суреттегі түрден 3-суреттегі түрге айналуы).

Енді полимергомологтарға тән термомеханикалық қисықтарды талдап көрелік (4-сурет). Нөмірлердің жоғарылауы полимерлену дәрежесінің жоғарылауына сәйкес.



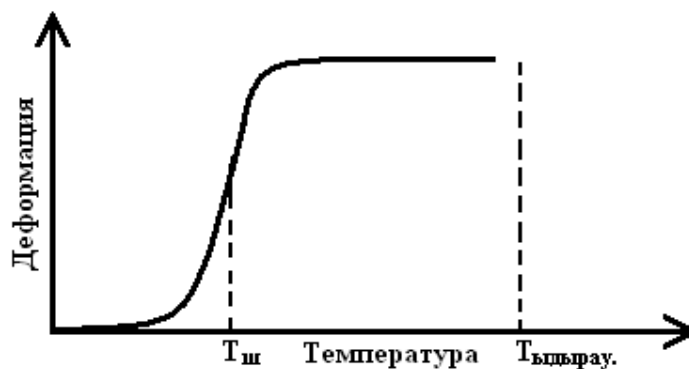
4-сурет. Сызықты полимергомологтарға тән термомеханикалық қисықтар

Бұл суреттен төменгі молекулалы полимергомологтар тек шыны тәрізді және сұйық ( $T_{ш}=T_{т}$ ) күйде болатыны байқалады. Молекулалық массаның белгілі бір шамасында ауысу температурасы  $T_{ш}$  және  $T_{т}$  ыдырай бастайды, яғни жоғары эластикалық күй пайда болады. Молекулалық массаны әрі қарай жоғарылатсақ,  $T_{ш}$  бір қалыпта қалады да, ал  $T_{т}$  өсе береді, яғни  $T_{т}-T_{ш}$  эластикалық күйдің көрсеткіші полимердің молекулалық массасы жоғарылаған сайын артады.

Полимергомологты қатарда шынылану температурасының өспеуі және жоғары эластикалық қасиетінің пайда болуы макромолекуланың иілгіштігімен анықталады. Сегмент дегеніміз—сонымен  $T_{ш}$  молекуланың ұзындығынан тәуелсіз болғандағы тізбектің бөлшегі (механикалық сегмент), яғни жоғары эластикалық күй пайда болатын молекулалық массаның шамасы. Сегменттің шамасы жоғары болған сайын молекула қатаң болады. Сызықты макромолекуланың пішінінің өзгеруі белгілі бір жылдамдықпен жүреді. Егер деформация тез уақытта жүргізілсе, тізбек тепе-теңдік жағдайға келіп үлгірмейді, яғни деформация тез уақытта жүргізілсе, тізбекті макромолекула қатты сияқты болып көрінеді. Механикалық сегменттің шамасы деформация жылдамдығы өскен немесе сыртқы күштің әсерінің уақыты төмендеген сайын жоғарылауы керек.

Тұтқыраққыштық температурасы полимерлену дәрежесі (молекулалық масса) жоғарылаған сайын өсе береді. Оның себебі тұтқыраққыштық жағдайда полимер молекуласы түгелімен ығысады, сондықтан молекуланың ұзындығы неғұрлым жоғары болса, солғұрлым жоғары энергия жұмсалады.

Тігілген аморфты полимердің термомеханикалық қисығы 5-суретте берілген.



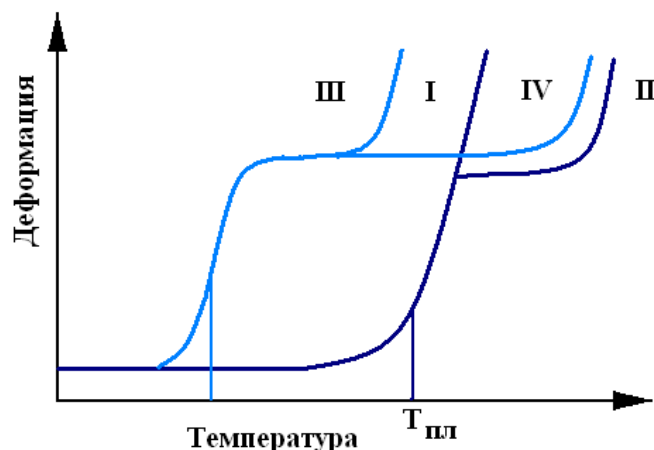
5-сурет. Сәл тігілген аморфты полимерлердің термомеханикалық қисығы

Тордың ұяшықтары полимер тізбегінің ығысуына кедергі жасайды, сондықтан тұтқыраққыштық температура болмайды, жоғары эластикалық күйдің шамасы ұлғая береді де, температураның жоғары мәнінде химиялық ыдырау болады.

Кристалды полимерлерде шыны тәрізді күйден жоғары эластикалық күйге ауысу полимердің механикалық қасиеттеріне аз әсер етеді. Полимердің механикалық қасиеттеріне оның кристалдану дәрежесі мен оның температурадан өзгеруі тікелей байланысты.

Полимер кристалды күйге ауысқанда жоғары эластикалық қасиетін жояды, сондықтан  $T_g$  төмен температурада кристалды полимер қатты зат сияқты болады, яғни оның деформациясы өте аз шама (6-сурет).

Егер кристалды полимердің молекулалық массасы жоғары болса, онда ол балқығаннан кейін лезде тұтқыраққыштық күйге ауысады (1-қисық).



**6-сурет.** I, II – полимерлену дәрежесі әртүрлі кристалды полимерлердің термомеханикалық қисықтары; III, IV – химиялық құрылысы ұқсас аморфты полимерлердің термомеханикалық қисықтары

Қорыта келгенде, аморфты полимер үш күйде болуы мүмкін, температураны өзгерткен сайын бірінен біріне ауыса алады. Полимердің химиялық құрылысына қарай бір физикалық күйден екінші күйге ауысуы *ауысу температурасы* деп аталады.

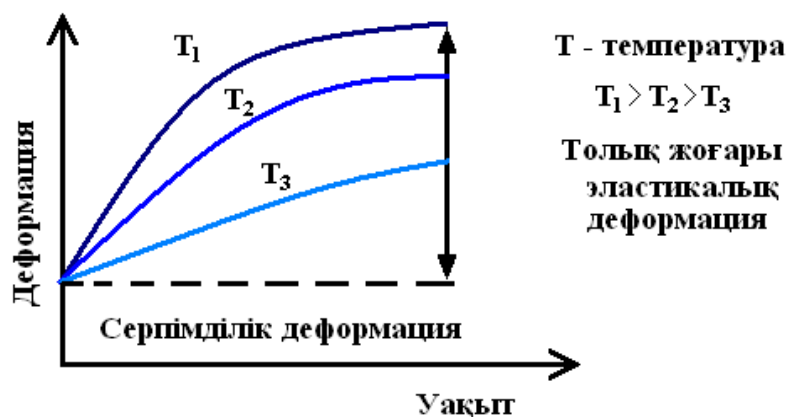
Полимердің әртүрлі физикалық күйде болуы, олардың механикалық қасиеттерін анықтайды. Мысалы, бөлме температурасында шыны тәрізді күйде болған полимер қатты полимерге жатады (пластиктер, талшықтар). Жоғары эластикалық күйдегі полимерлерден көбінесе резина бұйымдарын алады. Осы жоғары эластикалық күйде полимерді престопп формалауға болады.

### Полимерлердің релаксациялық қасиеттері

Термодинамиканың заңы бойынша әрбір жүйеде өздігінен жүретін үдеріс сол жүйені тепе-теңдікке әкеледі. Бірақ сол тепе-теңдікке келетін жолда тепе-теңсіз күйлер болады. Тепе-теңсіздік жағдайдан тепе-теңдікке жылу қозғалысының нәтижесінде ауысуды *релаксация құбылысы* деп атайды (релаксация латынша дем алу, күшті азайту деген мағына береді).

Қандай да болмасын қатты заттың, полимерлі заттардың да механикалық қасиеттері релаксация құбылысы арқылы анықталады. Кейбір мысалдарды қарастырайық.

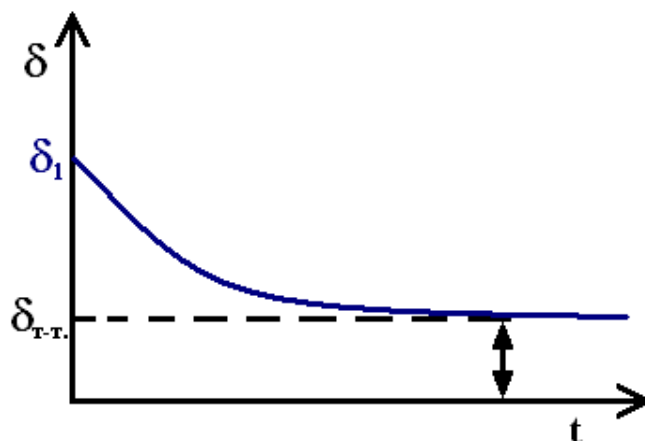
1. Каучук үлгісіне тұрақты кернеу  $\delta_0$  түсіп тұр. Егер осы кезде ағу процесі жүрмесе, онда тепе-теңдік теңдеуге  $\delta_{T-теңд.}$  белгілі бір тепе-теңдік жоғары эластикалық деформация шамасы  $\varepsilon_{T-теңд.}$  сәйкес келеді. Бірақ бұл деформацияда  $\delta_{T-теңд.}$  лезде болмайды. Тепе-теңдік деформация бір уақыт ішінде болған басқа деформациядан әрдайым жоғары болады (7-сурет).



**7-сурет.** Полимердің деформациясының әртүрлі температурадағы бірдей кернеуде уақыттан тәуелділігі

Сонымен, жоғары эластикалық деформация тек қана кернеуге байланысты болмай, сыртқы күштің түсіп тұрған уақытына да байланысты.

2. Полимер үлгісін өте тез жүретін деформация түсіріп  $\varepsilon_{T-тенд.}$ , сол жағдайда ұсталық. Үлгіде бұл кезде кернеу пайда болады  $\delta_1$ . Бұл кернеу  $\delta_{T-тенд.}$ -тен жоғары болып келеді. Белгілі уақыт өткен кезде  $\delta_1$  кернеу азаяды (8-сурет). Осы процесс *кернеу релаксация* процесі деп аталады.



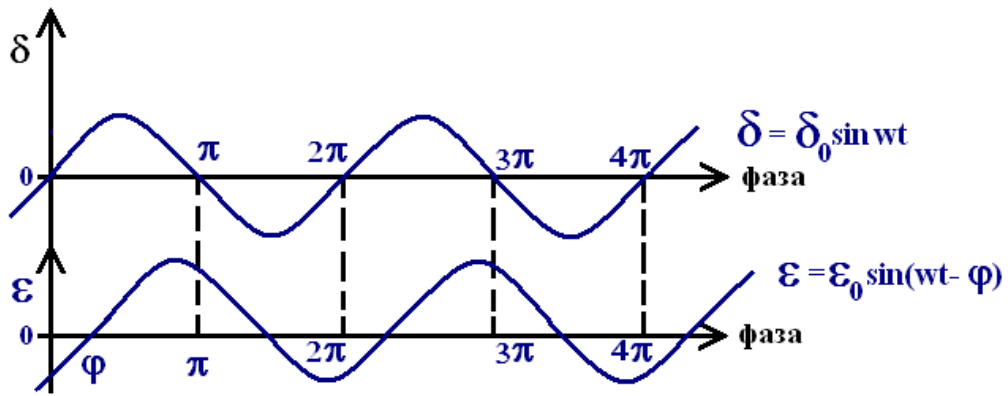
**8-сурет.**  $\varepsilon_{T-T}$  деформациясындағы каучуктың кернеу релаксациясының қисығы

3. Практикалық жүйеде полимер үлгісіне ауыспалы кернеуді салған жағдайдың маңызы зор:

$$\delta = \delta_0 \sin \omega t, \quad (16)$$

мұндағы  $\delta_0$  – түсіп тұрған кернеу, ол екі шамамен, яғни  $\delta_0$ -дің амплитуда-сымен және  $\omega$  жиілігімен (немесе  $T = \frac{2\pi}{\omega}$  периодымен) анықталады.

Үлгінің ішінде периодты кернеу пайда болғанда, онда ауыспалы периодты деформация да туындайды.  $\varepsilon = \varepsilon_0 \sin(\omega t - \varphi)$ . Ол синусоидты өзгереді, бірақ деформация синусоидасы  $\varphi$  бұрышына ығысқан болып келеді. Осы екі фазаның айырмашылығының болуы релаксация құбылысымен байланысты, яғни деформация кернеуге қарағанда кешігіп жүреді. Осы кешігу уақыты *релаксация уақыты* деп аталады (9-сурет).



9-сурет. Ауыспалы периодты деформацияның релаксация уақытына тәуелділігі

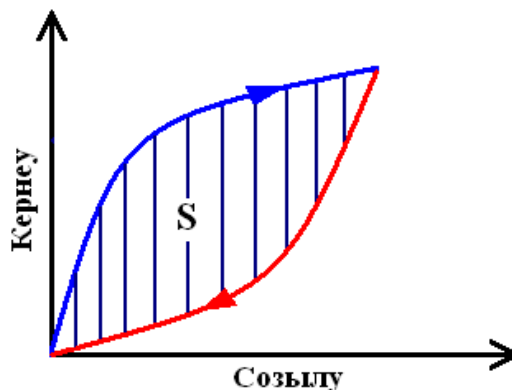
Релаксация уақыты жүйенің тепе-теңдік жағдайға келу жылдамдығын көрсетеді. Әртүрлі жүйелерде релаксация уақыты әртүрлі келеді. Мысалы, ерітіндінің тұтқырлығы жоғарылаған сайын релаксация уақыты жоғары болады. Шыны тәрізді заттардың релаксация уақыты өте жоғары болып келеді. Тізбекті макромолекуланың иілгіш болуына қарай оның релаксациялық уақыттары әртүрлі. Аз уақытта макромолекуланың кішкене бөлшектері, ал көп уақытта макромолекула түгелімен немесе оның үлкен бөлшектері қозғалады. Кернеуді біртіндеп жоғарылатып, артынан біртіндеп азайтқанда полимердің деформациялық қисықтары бір-біріне сәйкес келмейді. Бұл құбылыс «гистерезис» құбылысы деп аталады.

Осы тәуелділікті көрсететін график құрық сияқты болады және оны «гистерезис құрығы» деп атайды (10-сурет).

Гистерезис құрағының ауданы кернеуді бергендегі жұмсалған күш пен қайтқандағы жұмыстың айырмашылығын көрсетеді. Қайту жұмысы –теріс шама, себебі жұмыс жұмсалмайды.

Осы құрақтың ауданы үлкен болған сайын үлгінің ішіндегі деформациядан кейін қалған энергияның шамасы жоғарылайды. Бұл энергия жылуға айналып химиялық процестерді активтендіруге жұмсалады.

Гистерезис құбылысын полимерлік материалдар циклді режимде жұмыс істегенде ескеру қажет. Мысалы, машина дөңгелектерін жасағанда механикалық шығымды азайту қажет, себебі ол жұмыс істегенде жылу көп бөлініп шығып, дөңгелек қызып бұзылады.



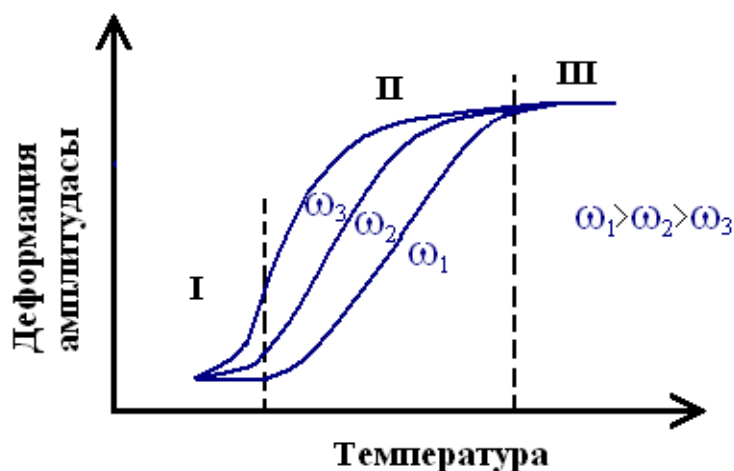
10-сурет. Гистерезис құбылысы

Енді жоғары эластикалық деформацияның релаксациялық құбылысын қарастырайық (11-сурет).

I Шыны тәрізді күйде, яғни төмен температурада деформация амплитудасының шамасы өте аз келеді де жиілікке тәуелді болады. Бұл температурада релаксация уақыты деформация уақытынан әлде қалай жоғары болып келеді, сондықтан уақытты қалай көбейтсек те ол уақыт буындарды қайта құрылуына жетіспейді.

II Ал температураны жоғарылатқан сайын релаксация уақыты азаяды, себебі буындардың жылулық қозғалысы артады да, олардың қайта құрылуы жылдамдатады.

III Жоғары температурада (жоғары эластикалық күй) буындардың релаксация уақыты өте аз шаманы көрсетеді, сондықтан үлгіге аз уақыт ішінде сыртқы күш әсер етсе де, тепе-теңді жоғары эластикалық деформация болады. Сондықтан мұндай температурада деформация амплитудасы сыртқы күштің жиілігіне тәуелсіз болып келеді.

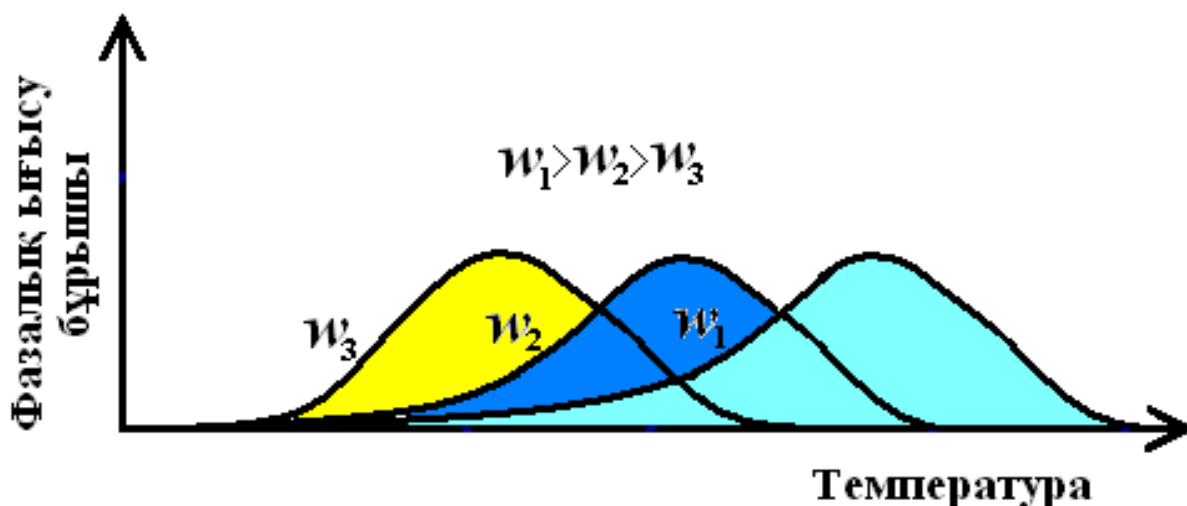


11-сурет.  $\omega$  әртүрлі шамасындағы деформация амплитудасының температурадан тәуелділігі

Бірақ әрбір полимерлі материалдар үшін релаксация уақыты мен деформация периоды шамалары бойынша бір-біріне сәйкес келетін температуралық аралық (диапазон) болады. Осы температуралық аралықта деформация амплитудасы сыртқы күштің жиілігіне тәуелді. Егер сыртқы күштің жиілігі ( $T$ ) релаксация уақытынан ( $\tau$ ) жоғары болса ( $T > \tau$ ), онда деформация болып үлгереді. Ал егер ( $T < \tau$ ) болса, жоғары эластикалық деформация болып үлгермейді. Мысалы, белгілі бір температурада және сыртқы күштің жиілігінде ( $T_1$ ) деформация тепе-теңдік жағдайға келсе, осы температурада, бірақ ( $T_3 < T_1$ ) сыртқы күштің жиілігі аз болса, онда деформация амплитудасы өте аз шама болады да, полимер қатаң, серпімді болып көрінеді.

Сонымен, деформацияның мөлшері деформация уақыты мен релаксация уақыттарының қатынастарына тәуелді. Осы айтылғанды мына сурет арқылы көрсетуге болады (12-сурет).





12-сурет. Сыртқы күштің әртүрлі жиілігіндегі кернеу мен деформация фазалары ығысу бұрышының температурадан тәуелділігі

Жоғарыда айтылғанға сәйкес фазалардың ығысу бұрышы күштің жиілігімен температураның аз және жоғары шамаларында болмайды. Себебі күштің жиілігі аз, ал температура жоғары болғанда релаксациялық процесс күштің әсер еткен уақытында толығымен өтеді, ал күштің жиілігі көп, температура төмен болғанда релаксация процесі мүлдем өтпейді (үлгермейді), сондықтан полимер шыны тәрізді серпімділік қасиет көрсетеді. Фазалардың ығысу бұрышы максимум арқылы өтеді, бұл аймақты ауысу аймағы деп атайды. Бұл аймақта полимердің релаксация уақыты мен деформация периодының шамалары салыстырмалы келеді. Осы суреттен бір мөлшердегі деформацияны не фазалық ығысу бұрышын, не температурасын, не болмаса жиілікті өзгертіп алуға болады деген қорытынды шығады. Осы тәуелділік *температура – уақыттық суперпозиция принципі* деп аталады. Деформация мөлшеріне фазалық ығысу бұрышы, температура және жиілік әсер етеді.

### Жоғары эластикалық күйдің термодинамикасы

Полимерлі материалдардың ең бір ерекше қасиеті – жоғары қайтымды деформация туғызуы, яғни жоғары эластикалық күйі. Осы қасиетті деформацияның  $\epsilon$  кернеудегі  $\sigma$  тәуелділігі арқылы көрсетеді. Ол деформация кернеу қисығы деп аталады (13-сурет).

Табиғи каучукты 1000%-ға дейін созуға болады, ал сондағы жұмсалған кернеу – (Юнг модулі)  $\sim 10 \text{ кг/см}^2$ , төмен молекулалы қосылысқа осындай күшпен әсер еткенде оның қайтымды деформациясы 1% шамасында болды. Жоғары эластикалық күйдің механизмін түсіну үшін термодинамикалық параметрлердің жоғары эластикалық деформация кезіндегі заңдылықтарын байқалық. Үлгінің ұзындығы ( $l$ ), созу күші ( $f$ ) және температура ( $T$ ) арасындағы қатынастар – бір жағынан, екінші жағынан – ішкі энергия  $U$  және энтропия  $S$ .

Термодинамиканың бірінші заңына сәйкес жүйенің ішкі энергиясы  $U$  сырттан келген жылуудың шамасымен  $Q$  жұмсалған жұмыстың қосындысы-на тең.

$$dU = dQ + dA \quad (1)$$

$$dU = TdS + dF$$

$$dF = dU - TdS = fdl$$

Термодинамиканың екінші заңы бойынша:

$$dQ = TdS \quad (2)$$

Созуға жұмсалған жұмыс:  $dA = fdl - pdv$  (3)

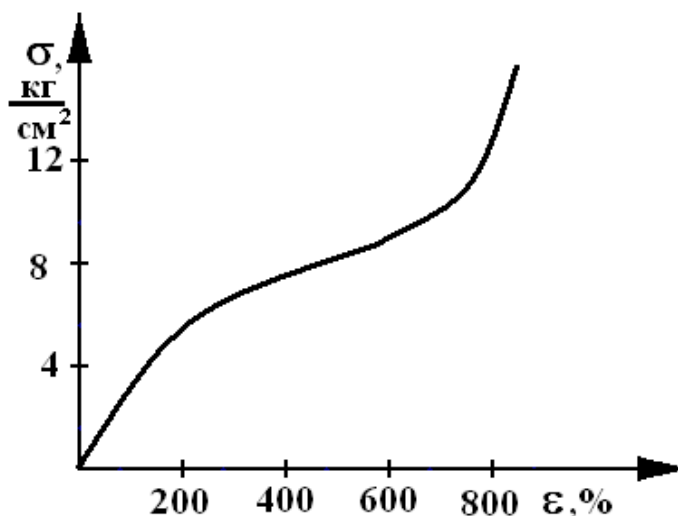
Каучуктың көлемінің өзгеруі  $dv$  – өте аз шама, ал  $p$  – атмосфералық қысым, сонда  $pdv$  шамасы  $fdl$ -дан  $10^3$ - $10^4$  есе кем шама, сондықтан оны ескермесе болады.

Изотермиялық жағдайда:  $dF = dU - TdS$  (4)

Енді (1), (2), (3)-теңдеулерден  $dF = fdl = dU - TdS$  (5) шығады немесе

$$f = \left( \frac{dU}{dl} \right)_{T,V} - T \left( \frac{\partial S'}{\partial r} \right)_{T,V} = \left( \frac{dF}{dl} \right)_{T,V} . \quad (6)$$

Сонымен, үлгіге әсер ететін сыртқы күш ішкі энергияның және энтропияның өзгеруіне жұмсалады. Бұл–жоғары эластикалық күйдің *тер-модинамикалық теориясы*.



13-сурет. Табиғи каучуктың деформация-кернеу қисығы

**Жоғары эластикалық күйдің статистикалық (кинетикалық) теориясы.** Жоғары эластикалық статистикалық теориясы полимерлі молекуланың құрылысы және оның жоғары эластикалық деформациясының байланысын көрсетеді.

Бұл теория бойынша полимерлі молекуланың еркін қосылған тізбек буындары хаосты жылу қозғалысында болады деп қарастырылады.

Гаустың конформациялардың таралу функциясы:  $W_r = A e^{-b'/2 r^2}$  (10)

$b'$  және  $A$  макромолекуланың параметрлері арқылы көрсетуге болады:

$$b' = \left( \frac{3}{2} \frac{1}{Nb^2} \right)^{1/2} \quad A = \left[ \frac{3}{2\pi Nb^2} \right]^{3/2} 4\pi, \quad (11)$$

мұндағы  $W$  – термодинамикалық ықтималдық,  $W_r$  – конформацияның таралуының термодинамикалық мүмкіншілігі,  $N$  – буындар саны,  $b$  – буынның ұзындығы,  $r$  – тізбектің арақашықтығы.

Сонда Больцман заңы бойынша:

$$S = k \ln W_r = k \ln A - kb'/2 r^2, \quad (12)$$

мұндағы  $k$ –Больцман тұрақтысы,  $v'$ –буындар санымен ұзындығына байланысты шама.

$$f = \frac{dF}{dl} = -T \left( \frac{\partial S}{\partial r} \right)_T = 2kTb'/2 r, \quad (13)$$

мұндағы  $F$ –серпімділік күш.

Осы статистикалық теория бойынша борпылдақ шумақты макромолекулалар жоғары эластикалық күйдегі деформациясының механизмі шыны тәріздес және кристалды полимерлердің деформациясының механизмінен ерекше болады. Оның себебі температураны жоғарылатқанда сегменттің жылу қозғалысы көбейеді де шумақты макромолекуланы созу үшін кернеуді көбейту керек. Демек, жоғары эластикалық тек қана ұзын тізбекті молекулалардан тұратын заттарға тән, ал оның пайда болуы молекуланың иілгіштігіне байланысты.

Жоғары эластикалық күйдегі реалды полимерлі материалдар тігілген торлы макромолекулалар ретінде болады. Сол тор түйіндерінің арасында буындар еркін айналады.

Осындай тор үшін кернеудің деформациядан тәуелділігі

$$\delta_0 = \frac{\rho}{M} RT \left( \lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad (14)$$

теңдеуімен беріледі, мұндағы  $\rho$  – полимердің тығыздығы;  $M$  – тордың екі түйінінің арасындағы бір мольдің массасы;  $\lambda$  – созылған үлгінің алғашқы ұзындығына қатынасы.

Деформация аз шамада болғанда (14)-тен:

$$E = 3RT \frac{\rho}{M} \quad (15)$$

жазуға болады.

Бұл теория бойынша ішкі және молекулааралық әрекеттесу ескерілмейді. Ал эластомерлердің тізбекті макромолекулаларының форма-сының өзгеруі соңғы жылдамдықпен жүреді. Сондықтан эластомерлердің деформациясы тек түсірген кернеудің шамасына ғана емес, сонымен бірге уақытқа да байланысты болады. Осы байланыс релаксациялық құбылыс туғызады.

**Жоғары эластикалық күйдің молекулалық теориясы.** Иілгіш тізбек үшін тепе-теңдік жағдайда ең ықтимал – термодинамикалық ұтымды күй оның оралған қалпы. Жоғары эластикалық полимер деформацияланғанда оның иілу дәрежесі өзгеріп, біртіндеп жазыла бастайды. Полимер үлгісінің ұзындығы ұзара түседі. Сыртқы деформациялаушы күшке буындардың, сегменттердің жылулық қозғалысы қарсы әсер етеді. Бірақ бұл қарсы күштің үлесі болымсыз. Деформациялаушы күштің әсерін тоқтатқанда макромолекулалар ішкі жылулық қозғалыстың салдарынан өздігінен бастапқы пішініне қайта келеді, үлгі алғашқы ұзындығына дейін қысқарады.